

549310
10/549310

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087634 A1

(51) 国際特許分類: C07C 67/313, 69/757, C07D 317/54 // C07C 45/29, C07B 41/06 (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004069 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2004年3月24日 (24.03.2004) (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

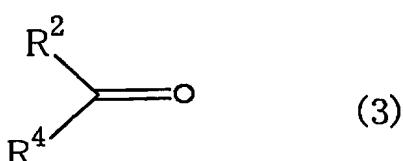
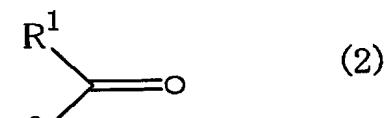
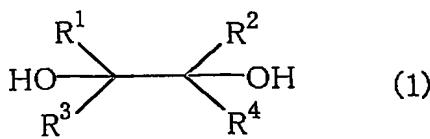
(25) 国際出願の言語: 日本語 (30) 優先権データ: 特願2003-093752 2003年3月31日 (31.03.2003) JP (34) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高野 尚之 (TAKANO, Naoyuki) [JP/JP]; 〒5670841 大阪府茨木市桑田町2-1-335 Osaka (JP). 萩谷 弘寿 (HAGIYA, Koji) [JP/JP]; 〒5670833 大阪府茨木市学園町5-4-405 Osaka (JP).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF CARBONYL COMPOUNDS

(54) 発明の名称: カルボニル化合物の製造方法



(57) Abstract: A process for the production of carbonyl compounds, characterized by reacting a diol represented by the general formula (1): (1) [wherein R¹, R², R³ and R⁴ are each independently hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted aryl, or the like, with the provisos that all of R¹, R², R³ and R⁴ are not hydrogen simultaneously and that R¹ and R², or R³ and R⁴, together with the carbon atoms to which they are bonded, may form a ring] with bromine or an inorganic bromine compound in the presence of a bismuth(III) compound and a base to form carbonyl compounds represented by the general formulae (2) and (3): (2) [wherein R¹ and R³ are each as defined above] (3) [wherein R² and R⁴ are each as defined above].

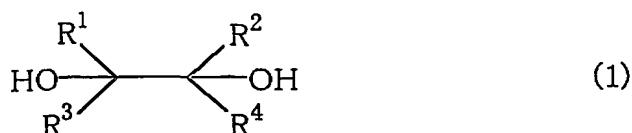
WO 2004/087634 A1

(続葉有)



(57) 要約:

三価ビスマス化合物、および塩基の存在下、式（1）：



（式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ同一または相異なって、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のカルボアルコキシ基、置換もしくは無置換のカルボアリールオキシ基、置換もしくは無置換のカルボアラルキルオキシ基、カルボキシリ基または水素原子を表わす。ただし、R¹、R²、R³およびR⁴すべてが同時に水素原子であることはない。ここで、R¹とR²、またはR³とR⁴が結合してその結合炭素原子と共に環を形成してもよい。）で示されるジオール類と臭素または無機臭素化合物を反応させることを特徴とする式（2）：



（式中、R¹およびR³は上記と同一の意味を表わす。）

で示されるカルボニル化合物および式（3）：



（式中、R²およびR⁴は前記と同一の意味を表わす。）

で示されるカルボニル化合物の製造方法を提供する。

明細書

カルボニル化合物の製造方法

技術分野

本発明は、カルボニル化合物の製造方法に関する。

5

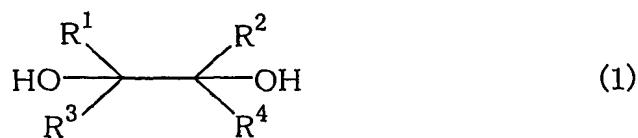
背景技術

アルデヒド類に代表されるカルボニル化合物は、各種化学製品、その合成中間体等として重要な化合物である。カルボニル化合物の製造方法としては、v i c . -ジオール類を酸化して、前記v i c . -ジオール類の水酸基が結合している炭素-炭素結合を酸化開裂させる方法が知られている。例えばクロム酸を用いて酸化する方法(例えばJ. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 1252)、四酢酸鉛を用いて酸化する方法(例えばChem. Ber., 1931, 64, 260)、過ヨウ素酸または過ヨウ素酸塩を用いて酸化する方法(例えばBull. Soc., Chim. Fr., 1928, 43, 683)、5価の有機ビスマス試剤を用いて酸化する方法(例えばTetrahedron, 1981, 37, 73)等が知られている。しかしながら、クロム酸を用いて酸化する方法は、重金属廃棄物の処理が面倒で、しかもカルボン酸類まで酸化が進行してしまうため、アルデヒド類を取得することが困難であるという問題があった。また、四酢酸鉛を用いて酸化する方法は、四酢酸鉛が、貯蔵安定性に問題があるという問題が、また、過ヨウ素酸または過ヨウ素酸塩を用いて酸化する方法や5価の有機ビスマス試剤を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用いなければならないという問題があり、いずれの方法も工業的には十分満足し得るものではなかった。

発明の開示

25 本願発明の方法によれば、v i c . -ジオール類からアルデヒド類等のカルボニル化合物を工業的により有利に製造される。

すなわち本発明は、三価のビスマス化合物および塩基の存在下、式(1)



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ同一または相異なって、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基、カルボキシリル基または水素原子を表わすかあるいはR¹とR²、またはR³とR⁴が結合してその結合炭素原子と共に環を形成してもよい。ただし、R¹、R²、R³およびR⁴すべてが同時に水素原子であることはない。)

5 で示されるジオールと臭素または無機臭素化合物とを反応させることを特徴とする式 (2)



(式中、R¹およびR³は上記と同一の意味を表わす。)

10 で示されるカルボニル化合物および式 (3)



(式中、R²およびR⁴は前記と同一の意味を表わす。)

15 で示されるカルボニル化合物の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

式 (1) で示されるジオール (以下、ジオール (1) と略記する。) において、

20 式中、R¹、R²、R³およびR⁴について以下説明する。

無置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基、シクロプロピル基、2,2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1～20のアルキル基が例示される。

置換アルキル基としては、前記のアルキル基が、a) アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、tert-ブトキシ基等のC1-4のアルコキシ基）；b) 例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；c) 例えばベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基等のアラルキルオキシ基；d) 例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；e) 例えばフェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；f) 例えばベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；g) 例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；h) 例えばヒドロキシカルボニル基；さらにi) 例えば、イソプロピリデン化された保護されたジオール基等で置換されたアルキル基が例示される。かかる置換基で置換されたアルキル基としては、具体的には、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、1-エトキシカルボニル-2,2-ジメチル-3-シクロプロピル基、7-カルボキシヘプチル基、フェノキシメチル基、4-クロロフェノキシメチル基、ベンジロキシメチル基等が挙げられる。

無置換のアリール基としては、例えばフェニル基およびナフチル基等が例示され、置換アリール基としては、a) 前記置換もしくは無置換のアルキル基、b) 例えばフェニル基、ナフチル基等のアリール基、c) 前記アルコキシ基、d) 例えばベンジル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基、e) 前記アリールオキシ基、f) 前記アラルキルオキシ基、g) 前記ハロゲン原子等の置換基で置換されたフェニル基などのアリール基、およびh) メチレンジオキシ基等が例示される。

具体的には、例えば2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3, 4-メチレンジオキシフェニル基、3-フェノキシフェニル基等が例示される。

置換もしくは無置換アラルキル基としては、前記置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアルキル基（例えば、前記のような直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1～20のアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基）が例示され、具体的には、例えばベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、3-フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアシリル基としては、カルボニル基と前記の、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基および置換もしくは無置換のアラルキル基とから構成されるものが例示され、例えばアセチル基、エチルカルボニル基、ベンゾイル基、ベンジルカルボニル基等が例示される。

置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基および置換もしくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基としては、-O-(CO)基と前記の、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基および置換もしくは無置換のアラルキル基とから構成されるものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

また、R¹とR²、またはR³とR⁴が結合してその結合炭素原子と共に環を形成する場合の環としては、例えば、置換もしくは無置換のシクロアルキル基（例えば、シクロプロパン環、ジメチルシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペントン環もしくはシクロヘキセン環等の分岐を有していても良い三員から六員のシクロアルキル基もしくは5員ないし6員のシクロアルケニル基、または前記置換アルキル基の置換基として例示されたような置換基で置換された、分岐を有していても良い三員から六員のシクロア

ルキル基もしくはシクロアルキル基もしくは5員ないし6員のシクロアルケニル基)が例示される。

かかるジオール(1)としては、例えばピナコール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロオクタンジオール、1-メチル-1, 2-シクロヘキサンジオール、シクロヘキセン-1, 2-ジオール、1, 2-インダンジオール、1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオール、1, 2:5, 6-ジ-0-イソプロピリデン-マンニトール、デカリニ-9, 10-ジオール、1, 2-(メチレンジオキシ)-4-(プロパン-1, 2-ジオール)ベンゼン、6, 6-ジメチル-ビシクロ[3. 1. 1]ヘプタン-2, 3-ジオール、3, 7, 7-トリメチル-ビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3, 4-ジオール、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、N, N, N, N-テトラメチル-L-酒石酸ジアミド、1, 1'-(2, 3-ジヒドロキシー-1, 4-ジオキソ-1, 4-ブタンジイル)ビス-ピロリジン等が挙げられる。

かかるジオール(1)は、市販のものを用いてもよいし、例えば対応するエポキシ化合物とアルカリとを反応させる方法等の公知の方法に準じて製造したもの用いてもよい。

また、かかるジオール(1)は、その分子内に不斉炭素原子を有している場合には、光学異性体が存在するが、本発明には光学異性体の単独または混合物のいずれを用いてもよい。

三価のビスマス化合物としては、例えばトリフェニルビスマス、トリ(2-メトキシフェニル)ビスマス、トリ(4-メトキシフェニル)ビスマス、トリメチルビスマス、トリ(4-フルオロフェニル)ビスマス等のトリアリールビスマス化合物; 例えばジフェニルメチルビスマス等のジアリールアルキルビスマス化合物; 例えば三塩化ビスマス等の三価のハロゲン化ビスマス化合物等が例示され、トリアリールビスマス化合物が好ましい。ビスマス化合物の使用量は、ジオール(1) 1モルに対して、触媒量でよく、通常0. 001~1モルであり、好ましくは0. 005~0. 05モル程度である。

塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等

のアルカリ金属水酸化物等が挙げられ、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、炭酸カリウムが特に好ましい。その使用量は、ジオール（1）1モルに対して、通常1モル以上であり、その上限は特にないが、通常は、ジオール（1）1モルに対して、10モル以下である。

5 無機臭素化合物としては、例えば塩化プロム、三臭化リンなどが挙げられる。臭素または無機臭素化合物の使用量は、ジオール（1）1モルに対して通常1モル以上であり、その上限は特にないが、通常は、ジオール（1）1モルに対して、3モル以下である。臭素または無機臭素化合物はそのまま用いてもよいし、後述する溶媒に溶解させて溶液として用いてもよい。また、2種以上の臭素または無機臭素化合物を同時に作用させてもよく、その使用量は各臭素または無機臭素化合物の合計が上記の量の範囲であればよい。

10 本反応は、無溶媒で行ってもよいが、溶媒の存在下に実施することが好ましい。溶媒としては、反応に不活性で、ジオール（1）が溶解し得る溶媒であれば特に制限されず、例えば水；例えばtert-ブチルアルコール等のアルコール溶媒；
15 例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のアルキルニトリル溶媒；例えばジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；例えば酢酸エチル等のエステル溶媒；例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；等の単独または混合溶媒が挙げられ、その使用量は特に制限されない。

20 本発明の反応は、好ましくは、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つアミド化合物または窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つイミド化合物（以下、アミド化合物またはイミド化合物と略記する。）を共存させて実施される。かかる態様での反応によりカルボニル化合物をさらに収率よく得ることができる。
25 かかるアミド化合物またはイミド化合物としては、例えばアセトアミド、N-メチルアセトアミド、エタンアミド、プロパンアミド、ベンズアミド、N-メチルベンズアミド等のアミド化合物；例えばスクシンイミド、フタルイミド、1,2-シクロヘキサンジカルボキシイミド等のイミド化合物が挙げられる。アミド化合物またはイミド化合物の使用量は、ジオール（1）1モルに対して、触媒量で

よいが、通常0.01モル以上、好ましくは0.05モル以上である。その上限は特にないが、通常、ジオール(1)1モルに対して、1モル以下である。

反応温度は、通常-10～100°C程度である。

本反応は、ビスマス化合物、塩基、ジオール(1)、臭素または無機臭素化合物5および必要に応じてアミド化合物またはイミド化合物を混合することにより進行し、その順序は特に制限されないが、通常、ジオール(1)とビスマス化合物と塩基と必要に応じてアミド化合物またはイミド化合物の混合物に、臭素または無機臭素化合物を加える。より収率よく目的とするカルボニル化合物を得るという点で、ジオール(1)の一部とビスマス化合物と塩基と必要に応じてアミド化合物またはイミド化合物を混合しておき、残りのジオール(1)と臭素または無機臭素化合物を同時並行的に加えることが好ましい。

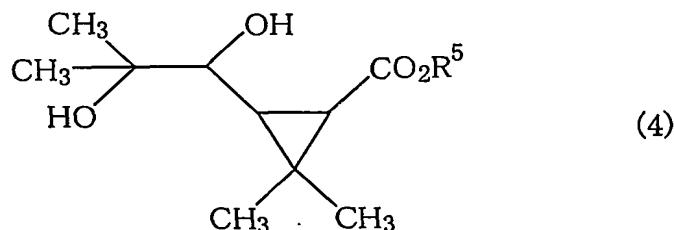
ビスマス化合物および塩基の存在下、ジオール(1)と臭素または無機臭素化合物とを反応させることにより、式(2)で示されるカルボニル化合物(以下、カルボニル化合物(2)と略記する。)および式(3)で示されるカルボニル化合物15(以下、カルボニル化合物(3)と略記する。)が生成するが、例えば得られる反応液をそのままもしくは必要に応じて不溶分を濾別した後、濃縮処理することにより、カルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および/または水に不溶な有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、カルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)を取り出すこともできる。取り出したカルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ等の手段により分離・精製してもよい。なお、濃縮処理時のカルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)の分解もしくは縮合等を抑えるため、濃縮処理に先立ち、反応液を中和処理しておくことが好ましい。

25 かくして得られるカルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)としては、例えばアセトン、アセトアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒド、5-アセチル-1-ペンタナール、ベンズアルデヒド、2, 3-0-イソプロピリデン-グリセルアルデヒド、1, 6-シクロデカンジオン、ヘリオトロピン、3-ホルミル-2, 2-ジメチル-シクロプロパンアセトアルデヒド、2,

2-ジメチル-(3-オキソプロピル)シクロプロパンカルボアルデヒド、ノニルアルデヒド、9-オキソノナノン酸、N,N-ジメチルグリオキシリ酸アミド、N-グリオキシロイルピロリジン等が挙げられる。

次に、本発明の適用について、さらに具体例を挙げて以下説明する。

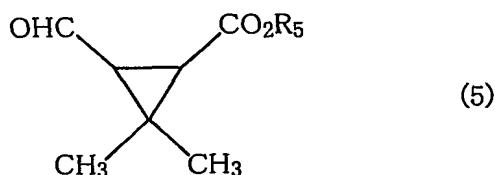
5 本反応におけるジオール(1)として、例えば式(4)



(式中、R⁵は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基または置換もしくは無置換のアラルキル基を表わす。)

で示される化合物(以下、ジオール(4)と略記する。)を用いれば、カルボニル化合物として式(5)

10



(式中、R⁵は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるアルデヒド(以下、アルデヒド(5)と略記する。)を得ることができる。

置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基および置換もしくは無置換のアラルキル基としては、それぞれ前記したものと同様のものが例示される。

R₅は、好ましくは、前記のような直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1～20のアルキル基、または、a)ハロゲン原子、b)メチル基あるいはエチル基などのアルキル基、c)メトキシ基などのアルコキシ基、d)メトキシメチル基などのアルコキシアルキル基およびe)フェノキシ基などのアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよいアラルキル基

(例えば、ベンジル基)を表す。

かかるジオール(4)としては、例えば3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸エチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸t e r t-ブチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸メンチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、

3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸(4-クロロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)等が挙げられる。

かかるジオール(4)は、シクロプロパン環平面に対して、 $-CO_2R$ で示される基と2-メチル-1, 2-ジヒドロキシプロピル基が、同じ側にあるシス体と反対側にあるトランス体が存在するが、本発明にはいずれか一方を用いてよいし、混合物を用いてよい。混合物を用いる場合のシス体とトランス体の混合割合は特に制限されない。

またかかるジオール（4）は、その分子内に不斉炭素原子を有しており、光学異性体が存在するが、本発明には、光学異性体の単独または混合物のいずれを用いててもよい。

かかるジオール（1）は、例えば対応する菊酸エステルを、タングステン触媒存在下に過酸化水素で酸化処理した後に、還元処理する方法（例えば、EP-1 188735号公報参照。）等の既知の方法により得ることができる。

得られるアルデヒド（5）としては、例えば3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸^{t e r t}-ブチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸シクロヘキシリル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、(4-クロロベンジル)-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート、(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート、(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート、(2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メトキシベンジル)-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート、(2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メトキシメチルベンジル)-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート、(3-フェノキシベンジル)-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート等が挙げられる。

なお、ジオール（4）として、トランス体を用いた場合には、トランス体のアルデヒド（5）が得られ、シス体のジオール（4）を用いた場合には、シス体のアルデヒド（5）が得られる。また、光学活性なジオール（4）を用いた場合には、光学活性なアルデヒド（5）が得られる。

このように、ピレスロイド系家庭防疫薬や殺虫剤等の合成中間体として重要な化合物であるアルデヒド（5）の工業的製法として本反応を適用することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、分析は、ガスクロマトグラフィ内部標準法によりおこなった。

実施例 1

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つ口フラスコに、トランス-3, 3-ジメチル-2-(1, 2-ジヒドロキシ-2-メチルプロピル) シクロプロパンカルボン酸メチル（含量：94.1重量%）0.2g、アセトニトリル30mL、トリフェニルビスマス0.1gおよび炭酸カリウム13.1gを仕込んだ。これに、トランス-3, 3-ジメチル-2-(1, 2-ジヒドロキシ-2-メチルプロピル) シクロプロパンカルボン酸メチル（含量：94.1重量%）2gを溶解させたアセトニトリル溶液10mL、臭素1.7gを溶解させたアセトニトリル溶液10mLを40℃で4時間かけて同時滴下した。同温度で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分を濾別し、アセトニトリル約25mLで洗浄処理し、トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層62.1gを得た。

トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルの含量：2.1重量%。

収率：88%。

実施例 2

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つ口フラスコに、トランス-3, 3-ジメチル-2-(1, 2-ジヒドロキシ-2-メチルプロピル) シクロプロパンカルボン酸メチル（含量：94.1重量%）2.2g、アセトニトリル（3重量%含水）30mL、トリフェニルビスマス0.05g、スクシンイミド0.1gおよび炭酸カリウム5.3gを仕込んだ。これに、臭素1.9gを溶解させたアセトニトリル溶液20mLを室温で3.8時間かけて滴下した。同温度

で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分を濾別し、アセトニトリル約25mLで洗浄処理し、トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層60.6gを得た。

トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルの
5 含量： 2.1重量%。

収率：86%。

実施例3

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つ口フラスコに、トランス-
10 3, 3-ジメチル-2-(1, 2-ジヒドロキシ-2-メチルプロピル) シクロ
プロパンカルボン酸メチル(含量：94重量%) 0.22g、アセトニトリル(3
重量%含水) 20mL、スクシンイミド0.1g、トリフェニルビスマス0.0
5 gおよび炭酸カリウム5.3gを仕込んだ。これに、内温40℃で、トランス-
15 3, 3-ジメチル-2-(1, 2-ジヒドロキシ-2-メチルプロピル) シク
ロプロパンカルボン酸メチル(含量：94重量%) 1.98gを溶解させたアセ
トニトリル(3重量%含水) 溶液10mLと臭素1.9gを溶解させたアセトニ
トリル(3重量%含水) 溶液20mLを、それぞれ3時間と3.8時間かけて並
行的に滴下した。同温度で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分
20 を濾別し、アセトニトリル約25mLで洗浄処理し、トランス-3, 3-ジメチ
ル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層59.4gを得
た。

トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルの
含量： 2.4重量%。

収率：97%。

25

実施例4

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つ口フラスコに、1, 2-(メ
チレンジオキシ)-4-(プロパン-1, 2-ジオール) ベンゼン(含量：91
重量%) 0.10g、アセトニトリル(3重量%含水) 10mL、スクシンイミ

ド 0. 05 g、トリフェニルビスマス 0. 05 g および炭酸カリウム 2. 7 g を仕込んだ。これに、内温 55°Cで、1, 2-(メチレンジオキシ)-4-(プロパン-1, 2-ジオール)ベンゼン(含量: 91重量%) 0. 88 g を溶解させたアセトニトリル(3重量%含水)溶液 10 mL と臭素 0. 94 g を溶解させたアセトニトリル(3重量%含水)溶液 10 mL を、それぞれ 3 時間と 3. 8 時間かけて並行的に滴下した。同温度で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分を濾別し、アセトニトリル約 15 mL で洗浄処理しヘリオトロピンを含む有機層 34. 1 gを得た。

ヘリオトロピンの含量: 1. 8 重量%。

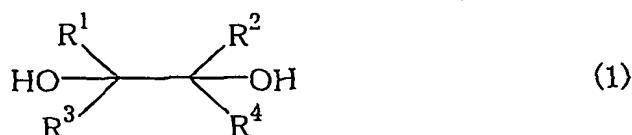
10 収率: 91 %。

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、安価な臭素を用いて、vic-ジオール類からカルボニル化合物を得ることができるため、工業的に有利である。

請求の範囲

1. 三価ビスマス化合物および塩基の存在下、式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ同一または相異なって、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基、カルボキシリル基または水素原子を表わすか、あるいは、 R^1 と R^2 、または R^3 と R^4 が結合してその結合炭素原子と共に環を形成する。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 すべてが同時に水素原子であることはない。)

で示されるジオールと臭素または無機臭素化合物とを反応させることを特徴とする式(2)



(式中、 R^1 および R^3 は上記と同一の意味を表わす。)

15 で示されるカルボニル化合物および式(3)

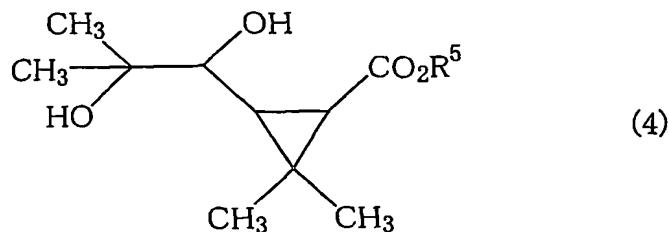


(式中、 R^2 および R^4 は前記と同一の意味を表わす。)

で示されるカルボニル化合物の製造方法。

2. 三価ビスマス化合物が、トリアリールビスマス化合物であることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

3. 窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つアミド化合物または窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つイミド化合物の存在下に実施することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。
4. 式(1)で示されるジオールの一部、ビスマス化合物および塩基を混合しておき、式(1)で示されるジオールの残りと臭素または無機臭素化合物を同時に並行的に加えることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。
5. 式(1)で示されるジオールの一部、ビスマス化合物、塩基および窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つアミド化合物または窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つイミド化合物を混合しておき、式(1)で示されるジオールの残りと臭素または無機臭素化合物を同時に並行的に加えることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。
6. トリアリールビスマス化合物が、トリフェニルビスマス、トリ(2-メトキシフェニル)ビスマス、トリ(4-メトキシフェニル)ビスマス、トリメチルビスマス、もしくはトリ(4-フルオロフェニル)ビスマスである請求項2に記載の製造方法。
7. 窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つアミド化合物または窒素原子上に少なくとも1つの水素原子を持つイミド化合物が、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、エタンアミド、プロパンアミド、ベンズアミド、N-メチルベンズアミド、スクシンイミド、フタルイミドあるいは1,2-シクロヘキサンジカルボキシイミドである請求項3に記載の製造方法。
8. 無機臭素化合物が、塩化プロムもしくは三臭化リンである請求項1に記載の製造方法。
9. 塩基が、アルカリ金属炭酸塩あるいはアルカリ金属水酸化物である請求項1に記載の製造方法。
- 25 10. 塩基が炭酸カリウムである請求項9に記載の製造方法。
11. 式(1)で示されるジオールが、式(4)



(式中、 R^5 は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基または置換もしくは無置換のアラルキル基を表わす。)

で示される化合物である請求項 1 に記載の製造方法。

12. R_5 が i) 直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、

5 または、ii) a) ハロゲン原子、b) アルキル基、c) アルコキシ基、d) アルコキシアルキル基および e) アリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよいアラルキル基である請求項 6 に記載の製造方法。

13. R_5 が、i) メチル基、または ii) a) ハロゲン原子、b) メチル基、c)

10 メトキシ基、d) メトキシメチル基および e) フェノキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよいベンジル基である請求項 6 に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C67/313, 69/757, C07D317/54//C07C45/29, C07B41/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C67/313, 69/757, C07D317/54//C07C45/29, C07B41/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BARTON, Derek H.R. et al., Chemistry of pentavalent organobismuth reagents. Part IX., Cleavage reactions of α -glycols, Tetrahedron, 1986, Vol.42, No.20, pages 5627 to 5636	1-13
A	BARTON, Derek H.R. et al., A catalytic method for α -glycol cleavage, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1981, No.23, pages 1232 to 1233	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2004 (21.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7 C07C67/313, 69/757, C07D317/54 // C07C45/29, C07B41/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7 C07C67/313, 69/757, C07D317/54 // C07C45/29, C07B41/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN), CASREACT(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	BARTON, Derek H. R. et al., Chemistry of pentavalent organobismuth reagents. Part IX. Cleavage reactions of α -glycols, Tetrahedron, 1986, Vol. 42 No. 20, p. 5627-5636	1-13
A	BARTON, Derek H. R. et al., A catalytic method for α -glycol cleavage, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1981, No. 23, p. 1232-1233	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

本堂裕司

4H 9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443